

DE/EP 99/00578
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 05 MAR 1999	
WIPO	PCT

PCT/EP 99/00578

Bescheinigung

09/601356

ETU

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat
eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpoly-
merisaten"

am 11. Februar 1998 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Sym-
bole C 08 F, B 29 C und B 65 D der Internationalen Patent-
klassifikation erhalten.

München, den 26. Oktober 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Zeichen: 198 05 329.0

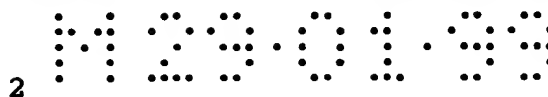
Joost



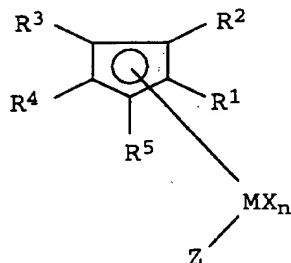
Patentansprüche

1. Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, ent-
haltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate
des Propylens mit anderen C_2-C_{10} -Alk-1-enen, die durch
Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocen-
katalysatoren erhältlich sind.
2. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 1, wobei
die Olefinpolymerisate Homopolymerisate des Propylens oder
Copolymerisate des Propylens mit anderen C_2-C_{10} -Alk-1-enen
sind, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere
mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind.
3. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei
die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate
des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen
 C_2-C_{10} -Alk-1-enen einen Schmelzpunkt im Bereich von 60 bis
165°C aufweisen.
4. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 3,
wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopoly-
merisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens
mit anderen C_2-C_{10} -Alk-1-enen eine Schmelze-Fließrate MFR
von 1 bis 100 g/10 min, bei 230°C unter einem Gewicht von
2,16 kg, aufweisen.
5. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 4,
wobei die Olefinpolymerisate als weitere Komponente Nukle-
ierungsmittel in Mengen bis 5 Gew.-% bezogen auf die Olefin-
polymerisate enthalten.
6. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
wobei die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopoly-
merisate des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens
mit anderen C_2-C_{10} -Alk-1-enen mit Metallocenkatalysatoren,
enthaltend als aktive Bestandteile

See



A) einen oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)



(I)

in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- 15 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,
- 20 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁶ oder -NR⁶R⁷,
- 25 n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

- 30 R⁶ und R⁷ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

die Reste X gleich oder verschieden sind,

- 35 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit
- 45

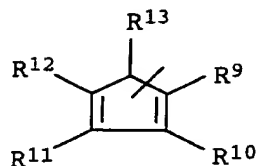
3

R^8 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl sein kann und

5

Z

für X oder



steht,

wobei die Reste

10

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

15

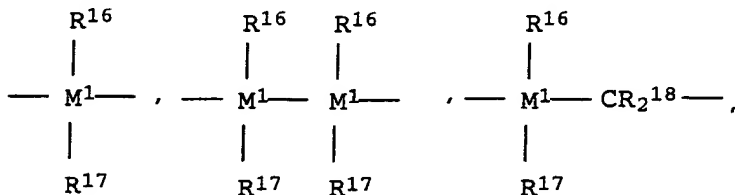
 R^{14}

C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl bedeuten,

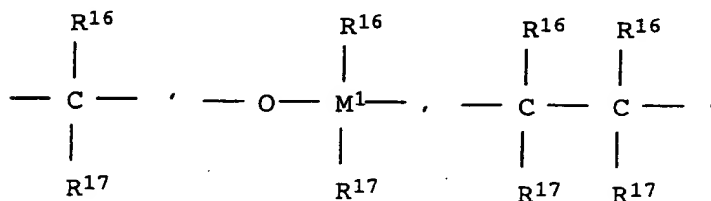
20

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung - R^{15} -A- bilden, in der

25

 R^{15} 

30



35

= BR^{16} , = AlR^{16} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 ,
= NR^{16} , = CO, = PR^{16} oder = $P(O)R^{16}$ ist,

40

wobei

45

4

R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A —O—, —S—, >NR^{19} oder >PR^{19} bedeuten, mit

R¹⁹ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₈-Alkylaryl oder Si(R²⁰)₃,

R²⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl

oder wobei die Reste R⁴ und R¹² gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵- bilden,

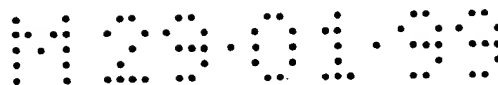
und

B) eine oder mehrere metalloceniumionenbildende Verbindungen, polymerisiert werden.

7. Spritzstreckgeblasene Behälter gemäß Anspruch 6, wobei der Metallocenkomplex (I) Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirkoniumdichlorid ist.

5 11 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50

8. Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Olefinpolymerisate, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, bei Schmelzetemperaturen von 200 bis 280°C zu Vorformlingen spritzgießt und die Vorformlinge bei Temperaturen von 100 bis 160°C streckbläst.
9. Verwendung von Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.



Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden

10

Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind. Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasene Behältern aus Olefinpolymerisaten und die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.

15

Behälter und Flaschen aus Olefinpolymerisaten haben wegen ihrer hervorragenden Wärme- und Chemikalienbeständigkeit, ausgezeichneten Steifigkeit und Zähigkeit sowie ihrer Wirtschaftlichkeit eine breite Verwendung beispielsweise als Verpackungen von

20

Lebensmitteln, Haushaltsartikeln oder Kosmetika oder in der Medizin gefunden. Um zu Behältern mit ausreichender Transparenz zu gelangen, wurde das Spritzstreckblasen (Injection Stretch Blow Moulding; ISBM) entwickelt.

25 Spritzstreckblasverfahren sind seit längerer Zeit bekannt. Die US-A 4 357 288 lehrt ein Verfahren, bei dem man zunächst aus

einem kristallinen Polypropylen bei einer Temperatur, die nur unwesentlich höher ist als die niedrigste Temperatur, bei der eine klare Schmelze erhalten wird, einen Vorformling spritzgießt

30 und diesen dann bis zum Verfestigen abkühlt. Anschließend wird der Vorformling wieder bis zu einer Temperatur gerade unterhalb der amorphen Fließtemperatur erwärmt und streckgeblasen.

Die EP-A 151 741 beschreibt ein drei Schritte umfassendes Ver-

35 fahren zur Herstellung von Behältern aus Propylenpolymerisaten, bei dem zunächst ein Vorformling spritzgegossen wird. Der wesentliche Schritt ist dann, daß dieser in einem speziellen Temperaturbereich vorgeblasen und erst anschließend streckgeblasen wird. Geeignete Polymerisate sind Propylenpolymerisate mit einem

40 Comonomergehalt von 1 bis 6 Gew.-% und einem Schmelze-Fließindex von 4 bis 50 g/10 min. Diese Schrift lehrt auch, daß man zur Verbesserung der Transparenz den Polymerisaten Nukleierungsmittel wie Dibenzylidensorbitol oder ein Derivat davon in Mengen bis 1 Gew.-% zusetzen kann.

45

2 M 29-01-99

Die EP-A 309 138 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Behältern aus Propylencopolymerisaten, bei dem Propylen-Ethylen-Copolymerisate mit einem Ethylen-Gehalt zwischen 0,5 und 8 Gew.-% und einer Schmelze-Fließrate größer 50 g/min eingesetzt werden.

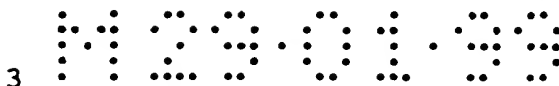
- 5 Auf den Schritt des Vorblasens kann verzichtet werden, vorausgesetzt der im ersten Schritt durch Spritzgießen hergestellte Vorformling ist in einem teilgeschmolzenen Zustand, wenn er in die Streckblaseeinrichtung überführt wird. Allerdings darf er nicht mehr soweit aufgeschmolzen sein, daß er sich verformt, wenn
- 10 er aus der Spritzgußform entfernt wird. Dies bedeutet, an der inneren und der äußeren Oberfläche des Vorformlings muß sich jeweils eine dünne Hautschicht eines kristallinen Materials gebildet haben und der Bereich dazwischen muß im teilkristallinen bzw. teilamorphen Zustand verbleiben, damit man zu den gewünsch-
- 15 ten Eigenschaften des Endprodukts gelangt.

Die bei diesem Verfahren verwendeten Polymerisate werden durch peroxidischen Abbau erhalten. Hierdurch wird zum einen die Schmelze-Fließrate erhöht und zum anderen die Molmassenverteilung, ausgedrückt z.B. durch das Verhältnis M_w/M_n , erniedrigt. Dies bewirkt eine Verkürzung der Zykluszeiten. Allerdings werden durch den peroxidischen Abbau auch die löslichen Anteile erhöht und die mechanischen Eigenschaften verschlechtert.

25 In Kunststoffte 84, 1994, Seiten 1415 - 1418, wird von H. Heyn ein Zwei-Stufen-Spritzstreckblasverfahren beschrieben, bei dem separat spritzgegossene Polypropylen-Vorformlinge nach erneuter Erwärmung zu Hohlkörpern verarbeitet werden.

30 Gemeinsam ist den bekannten Spritzstreckblasverfahren zur Herstellung von transparenten Behältern, daß genau definierte, enge Temperaturbereiche während des Herstellungsprozesses eingehalten werden müssen. Insbesondere für Propylenhomopolymerisate ist dieses Temperaturfenster so gering, daß eine problemlose Herstellung
35 von Behältern oder anderen Artikeln im Dauerbetrieb nicht gewährleistet ist, denn schon geringe Abweichungen von einer der vorgegebenen Temperaturen führen zu Produkten mit deutlich verschlechterten Eigenschaften. Durch den Einsatz von Propylen-
40 copolymerisaten wird zwar das Temperaturfenster etwas verbreitert, für eine völlig problemlose Behälter-Herstellung ist es jedoch immer noch nicht ausreichend. Außerdem werden durch die Copolymerisation die löslichen Anteile angehoben und die Steifigkeit verschlechtert.

45 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den
geschilderten Nachteilen abzuhelpfen und insbesondere Behälter
bereitzustellen, die hervorragende Transparenz kombiniert mit



guten mechanischen Eigenschaften und geringen löslichen Anteilen aufweisen und sich durch ein Verfahren herstellen lassen, das ein breites Temperaturfenster aufweist und kurze Zykluszeiten ermöglicht.

5

Demgemäß wurden die spritzstreckgeblasenen Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasene Behältern aus Olefinpolymerisaten und die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern gefunden.

15 Unter Olefinpolymerisaten sollen Homo- oder Copolymerisate von linearen oder verzweigten α -Olefinen, insbesondere von C₂-C₁₀-Alk-1-en wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en oder 4-Methyl-pent-1-en oder Gemischen aus diesen α -Olefinen, verstanden werden. Bevorzugt sind Homo- oder Copolymerisate des Ethylens oder des Propylens, wobei der Anteil an Ethylen oder an Propylen in den Copolymerisaten mindestens 50 Mol-% beträgt. Bei den Copolymerisaten des Ethylens sind diejenigen bevorzugt, die als weitere Monomere Propylen, But-1-en, Hex-1-en oder Oct-1-en oder deren Mischungen enthalten. Bei den Copolymerisaten des Propylens handelt es sich insbesondere um solche Copolymerisate, die als weitere Monomere Ethylen oder But-1-en oder deren Mischungen enthalten. Die Propylencopolymerisate können die anderen α -Olefine statistisch eingebaut enthalten. Es ist auch möglich, daß sie in Form sogenannter Block- oder Impactcopolymerisate vorliegen. Bevorzugte Polymerisate des Propylens sind Propylenhomopolymerisate und statistische Propylencopolymerisate. Solche Olefinpolymerisate sind an sich bekannt oder können nach bekannten Methoden durch Polymerisation mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren oder Metallocenkatalysatoren hergestellt werden.

Die Olefinpolymerisate, aus denen die erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter bestehen, enthalten Propylenpolymerisate, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind. In der Regel beträgt der Anteil der Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-% und insbesondere mindestens 90 Gew.-% bezogen auf die Olefinpolymerisate. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Olefinpolymerisate durch Homopolymerisation des Propylens oder Copolymerisation des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen mit Metallocenkatalysatoren erhalten.

4

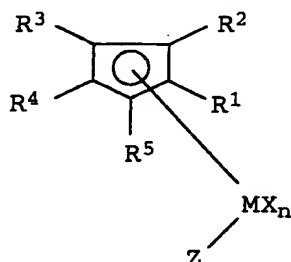
Die Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, sind Propylenhomopolymerisate oder Copolymerisate aus Propylen und einem anderen C₂-C₁₀-Alk-1-en oder mehreren anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, Oct-1-en, Non-1-en, Dec-1-en und 4-Methyl-pent-1-en, oder sie sind Mischungen dieser Polymerisate, wobei die Mischungsverhältnisse nicht kritisch sind. Als Copolymerisate des Propylens werden im allgemeinen statistische Copolymerisate verwendet.

10

Unter Metallocenkatalysatoren sind hierin Stoffe zu verstehen, die im allgemeinen durch die Kombination einer Übergangsmetallverbindung oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen, vorzugsweise des Titans, Zirkoniums oder Hafniums, die mindestens einen Liganden enthalten, der im weitesten Sinne ein Derivat des Cyclopentadienylliganden ist, mit einem Aktivator, auch Cokatalysator oder metalloceniumionenbildende Verbindung genannt, entstehen und im allgemeinen gegenüber den beschriebenen Monomeren polymerisationsaktiv sind. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in EP-A 545 303, EP-A 576 970 und EP-A 582 194 beschrieben. Erfindungsgemäß geeignete Metallocenkatalysatoren enthalten als aktive Bestandteile in der Regel

A) einen oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)

30



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|---|--|
| M | Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden, |
| X | Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, C ₆ -C ₁₅ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR ⁶ oder -NR ⁶ R ⁷ , |
| n | 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht, |

5

wobei

5 R^6 und R^7 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

die Reste X gleich oder verschieden sind,

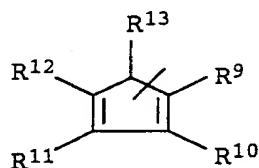
10 R^1 bis R^5 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^8)_3$ mit

15 R^8 C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl sein kann und

20

Z

für X oder



steht,

25

wobei die Reste

30 R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, C_6 - C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{14})_3$ mit

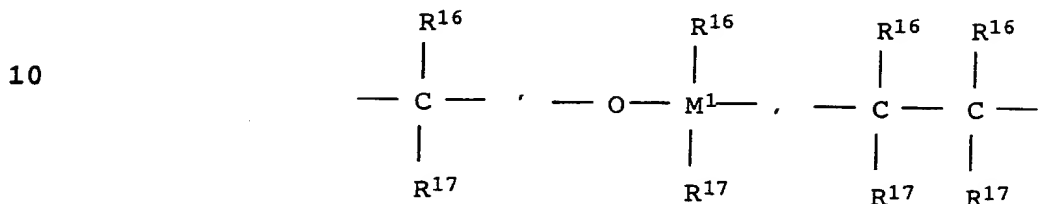
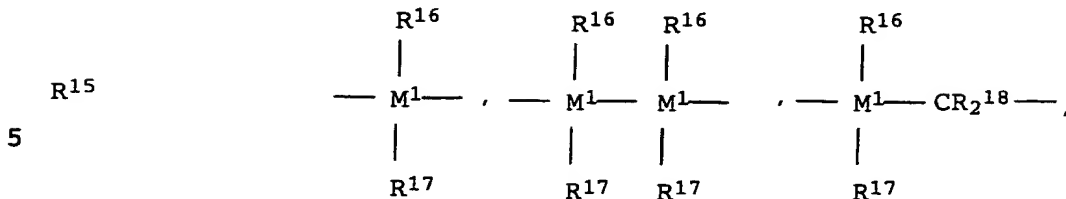
35

 R^{14} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl bedeuten,

oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15}-A-$ bilden, in der

45

6



15

= BR¹⁶, = AlR¹⁶, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂,
 = NR¹⁶, = CO, = PR¹⁶ oder = P(O)R¹⁶ ist,

wobei

20 R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

30 M¹ Silicium, Germanium oder Zinn ist,

35 A —O—, —S—, >NR^{19} oder >PR^{19} bedeuten, mit

40 R¹⁹ C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₇-C₁₈-Alkylaryl oder Si(R²⁰)₃,

R²⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, das seinerseits mit C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl

45 oder wobei die Reste R⁴ und R¹² gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁵-bilden,

7 11.29.01.99

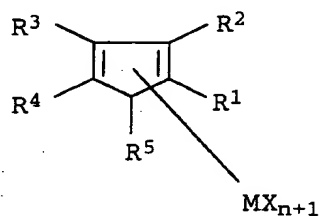
und

B) eine oder mehrere metalloceniumionenbildende Verbindungen.

5 Bevorzugt sind die Reste X in der allgemeinen Formel (I) gleich.

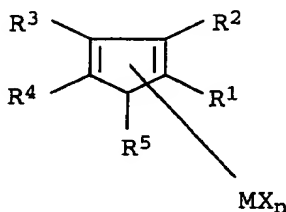
Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) sind

10



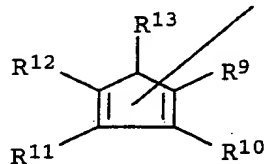
(Ia),

15



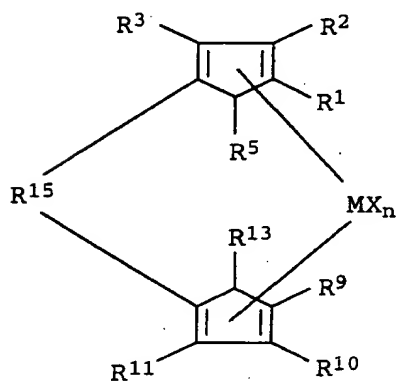
(Ib),

20



25

30



(Ic) und

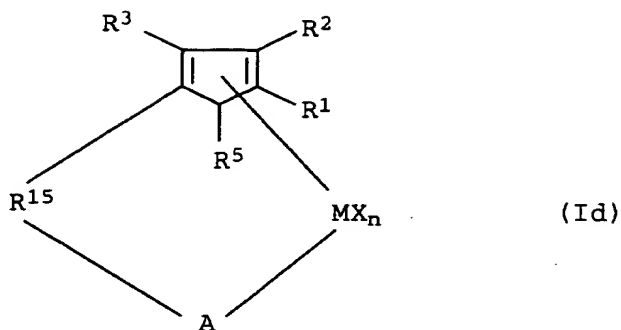
35

40

45

8

5



10

bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

15

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

20 n

die Zahl 2 und

R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

25

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C₁-Alkyl oder Phenyl,

30

n die Zahl 2,

R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R⁸)₃ und

35 R⁹ bis R¹³

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R¹⁴)₃ bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

40 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,

45 Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und

Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.



Von den Verbindungen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

5 R^1 und R^9 gleich sind und für Wasserstoff oder C_1 - C_{10} -Alkylgruppen stehen,

10 R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

R^3 und R^{11} C_1 - C_4 -Alkyl und
 R^2 und R^{10} Wasserstoff bedeuten

oder
15

zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^{10} und R^{11} gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen,

20 R^{15} für $\begin{array}{c} R^{16} \\ | \\ -M^1- \\ | \\ R^{17} \end{array}$ oder $\begin{array}{cc} R^{16} & R^{16} \\ | & | \\ -C- & -C- \\ | & | \\ R^{17} & R^{17} \end{array}$ steht,

25

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen.
30

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,

35 Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
40 zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-
zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,

45 Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,

Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl) -



- zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 10 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid,
 15 Diphenylsilandiylbis[3,3'-(2-ethylbenzindenyl)]-
 zirkoniumdichlorid, und
 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.
- 20 Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkonium-
 dichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkonium-
 25 dichlorid und
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-
 dichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als
 30 besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,
 X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.
 35

40 für $\begin{array}{c} \text{R}^{16} \\ | \\ \text{--- M}^1 \text{---} \\ | \\ \text{R}^{17} \end{array}$ oder $\begin{array}{cc} \text{R}^{16} & \text{R}^{16} \\ | & | \\ \text{--- C ---} & \text{C ---} \\ | & | \\ \text{R}^{17} & \text{R}^{17} \end{array}$ steht,

45 A für --- O --- , --- S --- , NR^{19}
 und



R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder Si(R⁸)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

5

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob
10 oder Tantal, bevorzugt ist.

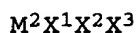
Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

15

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind bei-
20 spielsweise starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allge-
25 meinen Formel (II)



(II)

bevorzugt, in der

30 M²

ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

35

X¹, X² und X³

für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

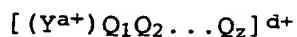
40

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in der X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

45 Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

12.01.99

12

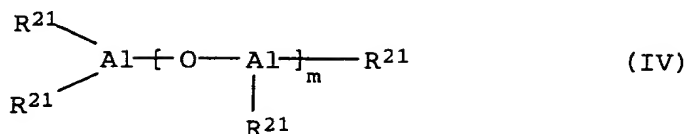


(III)

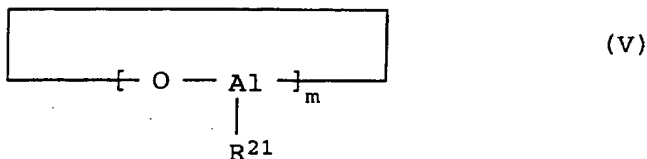
geeignet, in denen

- 5 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,
- 10 Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1 - C_{28} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1 - C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1 - C_{28} -Alkoxy, C_6 - C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen
- 15 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und
- 20 z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,
- d der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.
- 25 Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.
- 30 Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.
- 35 Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex A).
- 40 Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung B) sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V)
- 45

13



5



10

wobei R^{21}

eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

15

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

20

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe A) und die oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen

30 Formeln (IV) oder (V) in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumin-oxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Metallocen-komplexen im Bereich von 10:1 bis 10^6 :1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10^4 :1, liegt.

35

Weiterhin können als Komponente B) anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5 371 260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

45



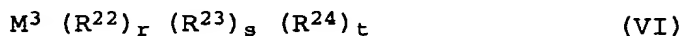
14

Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe A) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen B) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

5

Geeigneten Metallocenkatalysatoren können als weitere Komponente C) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VI)

10



in der

15 M^3

ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

20 R^{22}

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

25 R^{23} und R^{24}

Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

30 r
und

eine ganze Zahl von 1 bis 3

 s und t

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r+s+t$ der Wertigkeit von M^3 entspricht,

35

enthalten.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind diejenigen bevorzugt, in denen

40

 M^3

Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

 R^{23} und R^{24}

für C_1 - C_{10} -Alkyl stehen.

45



Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VI) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

5

Wenn eine Metallverbindung C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M^3 aus Formel (VI) zu Übergangsmetall M aus Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1, be-

10 trägt.

Die Metallocenkomplexe A) können auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden.

- 15 Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die im allgemeinen einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 300 μm aufweisen, insbesondere von 20 bis 90 μm . Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise anorganische Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle
20 der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems, von denen außer Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat insbesondere Kieselgel bevorzugt ist.

- Bevorzugte Trägermaterialien setzen sich aus sogenannten Primär-
25 partikeln mit mittleren Teilchendurchmessern von 1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 5 μm , zusammen und weisen Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 μm , insbesondere 1 bis 15 μm , auf, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel von 8 bis 30 %, bevorzugt
30 von 10 bis 30 % und insbesondere von 15 bis 25 % beträgt. Solche bevorzugten Trägermaterialien werden beispielsweise durch Sprühtrocknung geeigneter Primärpartikelsuspensionen erhalten.

- Weitere Träger sind u.a. feinteilige Polyolefine, beispielsweise
35 feinteiliges Polypropylen.

- Die Herstellung der mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Propylenpolymerisate kann in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren entweder diskontinuierlich
40 oder vorzugsweise kontinuierlich erfolgen. Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten Rührkesseln verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase, in Suspension, in
45 flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inerten Lösungsmitteln durchführen.



Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch. Drücke von 1 bis 3500 bar, vorzugsweise von 2 bis 100 bar sowie Temperaturen von 0 bis 400°C, vorzugsweise 20 bis 250°C und insbesondere 50 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

5

Vorzugsweise führt man die Homopolymerisationen des Propylens oder die Copolymerisationen des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen in der Gasphase durch, beispielsweise in Wirbelschichtreaktoren oder in gerührten Pulverbettreaktoren. Gut geeignete Verfahrensbedingungen hierfür sind Polymerisationsdrücke im Bereich von 10 bis 40 bar und Polymerisationstemperaturen im Bereich von 50 bis 100°C. Selbstverständlich kann die Polymerisation auch in einer Reihe von mehreren, vorzugsweise zwei, hintereinander geschalteten Reaktoren erfolgen.

15

Die mittlere Molmasse der Polymerisate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Molmassenreglern, wie Wasserstoff, welche zu einer Reduzierung der Molmasse des Polymerisats führt oder durch Variation der Polymerisationstemperatur, wobei hohe Polymerisationstemperaturen üblicherweise ebenfalls zu reduzierten Molmassen führen.

Die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder der Copolymerisate des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen haben im allgemeinen eine Schmelze-Fließrate (Melt Flow Rate, MFR), gemessen bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg nach ISO 1133, im Bereich von 0,1 bis 1000 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 200 g/10 min, insbesondere im Bereich von 1 bis 100 g/10 min und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 g/10 min. Solche Schmelze-Fließraten entsprechen üblicherweise mittleren Molmassen (Gewichtsmittel M_w) der Propylenpolymerisate, gemessen mit der Methode der Gel-permeationschromatographie (GPC) bei 140°C in 1,2,4-Trichlorbenzol gegen Polypropylenstandard, im Bereich von 50 000 bis 1 000 000 g/mol.

Die Molmassenverteilung M_w/M_n der mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisate des Propylens oder der Copolymerisate des Propylens mit C₂-C₁₀-Alk-1-enen, bestimmt wie die mittlere Molmasse M_w mittels GPC, liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 6,0 vorzugsweise im Bereich von 1,5 bis 3,0.

Sowohl die Molmasse M_w, die Molmassenverteilung M_w/M_n, sowie insbesondere der MFR-Wert können auch mit der Methode des peroxidisch initiierten Abbaus eines Ausgangspolymerisats, vorteilhaft



in einem Extruder, eingestellt werden. Diese Methode ist dem Fachmann bekannt.

Die mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Propylenhomopolymerisate haben im allgemeinen eine Schmelztemperatur, bestimmt mit der Methode der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) (Aufheizrate 20°C/min), im Bereich von 80 bis 165°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 165°C und insbesondere im Bereich von 120 bis 165°C.

10

Die Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen haben im allgemeinen eine durch DSC (Aufheizrate 20°C/min) bestimmte Schmelztemperatur im Bereich von 60 bis 160°C, vorzugsweise im Bereich von 100 bis 160°C und insbesondere im Bereich von 120 bis 160°C.

15

Der chemisch gebundene Comonomeranteil der Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, gemessen beispielsweise mit der Methode der ¹³C-NMR-Spektroskopie, liegt im allgemeinen im Bereich von 0,001 bis 35 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 15 mol-%, bezogen auf das Copolymerisat.

20

Im Sinne der Erfindung sehr gut geeignete Propylenhomopolymerisate oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen erhält man, wenn man die entsprechenden Monomere in Gegenwart eines Metallocenkatalysators polymerisiert, welcher Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid als Metallocenkomplex (I) enthält.

25

Die so erhältlichen Propylen-Homo- oder Copolymerisate haben dann in der Regel die bereits vorher genannten Polymereigenschaften wie MFR, M_w, M_w/M_n, Schmelzpunkt, Pentadengehalt und Comonomergehalt.

30

Bevorzugte mit dem Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]zirkoniumdichlorid-Katalysator erhältlichen Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, sind statistische Copolymerisate aus Propylen und Ethylen mit 0,1 % bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 mol-%, bezogen auf das Polymer, vom Ethylen abgeleiteten Einheiten, statistische Copolymerisate aus Propylen und But-1-en mit 0,5 bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 mol-%, bezogen auf das Polymer, vom But-1-en abgeleiteten Einheiten, statistische Terpolymerisate aus Propylen, Ethylen und But-1-en mit 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,2 bis 7 mol-%, bezogen auf das Terpolymer, vom Ethylen abgeleiteten Einheiten und 0,5 bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 bis 15 mol-%, bezogen auf das Terpolymer, vom But-1-en abgeleiteten Einheiten.

40

45



Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter geeigneten Olefinpolymerisaten können Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Anti-statika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel 5 oder Nukleierungsmittel enthalten, die vor der Anwendung in üblichen Mengen zugesetzt werden. In der Regel werden diese bei der Granulierung des pulverförmig anfallenden Polymerisationsprodukts in das Polymerisat eingearbeitet.

- 10 Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.

Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch ge-
15 hinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Neutralisationsmittel wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Polymerisate einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis
20 zu 2 Gew.-%.

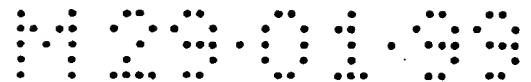
Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in
25 Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Als Füllstoffe für die statistischen Propylencopolymerisaten kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei hier Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.

30

Bevorzugt zur Herstellung der spritzstreckgeblasenen Behälter eingesetzte Olefinpolymerisate enthalten zur Verbesserung der Transparenz geeignete Nukleierungsmittel. Übliche Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum,
35 Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis (4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Bevorzugt eingesetzte Nukleierungsmittel sind Dibenzylidensorbitol oder dessen
40 C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol. Der Gehalt an Nukleierungsmitteln beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%, bevorzugt bis 3 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-% bezogen auf die Olefinpolymerisate.

- 45 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen spritzstreckgeblasenen Behälter werden üblicherweise zunächst aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des



Propylens mit anderen C_2 - C_{10} -Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind oder bevorzugt ausschließlich aus mit Metallocenkatalysatoren erhältlichen Homopolymerisaten des Propylens oder Co-
5 polymerisaten des Propylens mit anderen C_2 - C_{10} -Alk-1-enen Vorformlinge spritzgegossen und diese daran anschließend streckgeblasen.

Dies kann in einem einstufigen Vorgang geschehen. Dann erfolgen das Spritzgießen des Vorformlings und das Streckblasen in der
10 selben Maschine. Der Vorformling wird hierbei schnell auf die Strecktemperatur abgekühlt. Der Vorteil des einstufigen Verfahrens liegt vor allem bei der Energieersparnis.

Es ist auch möglich zweistufig vorzugehen. Dann wird zunächst der
15 Vorformling spritzgegossen. Anschließend läßt man den Vorformling in der Regel auf Raumtemperatur abkühlen, wodurch dieser leicht lagerfähig wird. Für die unabhängige Stufe des Streckblasens wird der Vorformling dann erneut erwärmt. Dieses Zwei-Stufen-Spritzstreckblasverfahren wird deshalb auch häufig als "Reheat-Ver-
20 fahren" bezeichnet. Vorteilhaft an dem zweistufigen Verfahren ist, daß beide Stufen voneinander unabhängig sind und eine bessere Temperaturführung beim Streckblasen möglich ist.

Bei beiden Varianten ist es möglich, daß das Streckblasen in zwei
25 Schritten durchgeführt wird. Dann wird zunächst in einem ersten Schritt der Vorformling vorgeblasen, und daran anschließend in einem weiteren Schritt streckgeblasen.

Üblicherweise erfolgt das Spritzgießen des Vorformlings bei
30 Schmelzetemperaturen von 200 bis 280°C und das Streckblasen bei Temperaturen von 100 bis 160°C mit einem Streckblasdruck von 10 bis 50 bar und einem Streckverhältnis von 1:2 bis 1:7. Falls ein Vorblasen durchgeführt wird, erfolgt dieses bei Temperaturen von 110 bis 150°C mit einem Vorblasdruck von 1 bis 10 bar und
35 einem Streckverhältnis von 1:2 bis 1:5.

Die erfindungsgemäßen Behälter zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie sich in einem breiteren Temperaturfenster herstellen lassen als Behälter, die aus Olefinpolymerisaten her-
40 gestellt werden, die keine Propylenpolymerisate, die mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind, enthalten. Dies ermöglicht einen reibungslosen Dauerbetrieb mit geringem Personalaufwand bei der Fertigung. Außerdem lassen sie sich mit verringerten Zykluszeiten herstellen. Die Behälter zeigen gleichmäßige Wanddicken,
45 einen hohen Glanz und eine exzellente Transparenz, die durch Zugabe von Nukleierungsmitteln weiter verbessert werden kann. Die Behälter weisen eine gute Steifigkeit und Zähigkeit auf und und

eignen sich bedingt durch den niedrigen Gehalt an löslichen Anteilen insbesondere für Anwendungen auf den Gebieten Lebensmittel und Medizin.

5 Beispiele

Es wurden runde Flaschen mit einem Inhalt von einem Liter und einem Eigengewicht von 30 Gramm in einem drei Schritte umfassenden Spritzstreckblasverfahren hergestellt. In einem ersten

- 10 Schritt wurde zunächst ein Vorformling spritzgegossen, der dann in einem zweiten Schritt aus der Spritzgußform entfernt und in eine Vorblaseeinrichtung überführt wurde, wo der Vorformling auf eine vorgegebenen Temperatur gebracht und bei 4 bar vorgeblasen wurde. In einem dritten Schritt wurde der vorgeblasene Vor-
- 15 formling mit einem Druck von 17 bar streckgeblasen.

- Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im jeweils angegebenen Bereich variiert und die Behälter wurden bezüglich ihrer Transparenz und Gleichmäßigkeit der Form untersucht. Es wurde dabei
- 20 das Temperaturfenster bestimmt, innerhalb dem kommerziell akzeptable Produkte erhältlich waren.

Beispiel 1

- 25 In einem vertikal gerührten Gasphasenreaktor wurde Propylen bei einer Temperatur von 60°C, einem Druck von 24 bar und einer mittleren Verweilzeit von 1,5 h mittels eines auf Kieselgel fixierten Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindenyl)]-zirkoniumdichlorid/Methylaluminokatalysators in Anwesenheit
- 30 von Wasserstoff als Molmassenregler homopolymerisiert. Es wurde ein Propylenhomopolymerisat mit einer Schmelztemperatur von 147°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 3,8 g/10 min und einem Verhältnis M_w/M_n von 2,0 erhalten.
- 35 Mit diesem Polymerisat wurden wie oben angegeben Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 110 bis 130°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 8°C.

40

Beispiel 2

- Analog Beispiel 1 wurde ein Propylen-But-1-en-Copolymerisat mit 3,5 Gew.% But-1-en polymerisiert. Es wies eine Schmelztemperatur
- 45 von 134°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 3,8 g/10 min und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,2 auf.



Entsprechend Beispiel 1 wurden Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 110 bis 130°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 12°C.

Vergleichsbeispiel A

Entsprechend Beispiel 1 wurden mit einem kommerziellen, mit einem konventionellen Ziegler-Natta-Katalysator hergestellten Propylenhomopolymerisat (NOVOLEN® 1100L der BASF Aktiengesellschaft mit einer Schmelztemperatur von 164°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 6 g/10 min, einem Verhältnis M_w/M_n von 5 und einem bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Anteil von 3 Gew.-%) Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 140 bis 160°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 2°C.

20 Vergleichsbeispiel B

Entsprechend Beispiel 2 wurden mit einem kommerziellen, mit einem konventionellen Ziegler-Natta-Katalysator hergestellten Propylen-copolymerisat mit 2,5 Gew.-% Ethylen (NOVOLEN® 3200MC der BASF Aktiengesellschaft mit einer Schmelztemperatur von 145°C, einem MFR (230°C/2,16 kg) von 8 g/10 min, einem Verhältnis M_w/M_n von 4,5 und einem bei Raumtemperatur in Xylol löslichen Anteil von 6,5 Gew.-%) Flaschen durch Spritzstreckblasen hergestellt. Die Temperatur des Vorblassschritts wurde im Bereich von 115 bis 140°C variiert. Das Temperaturfenster, in dem hochtransparente Flaschen mit gleichmäßiger Wanddicke erhalten wurden, betrug 6°C.

12.01.99

Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten

Zusammenfassung

5

Spritzstreckgeblasene Behälter aus Olefinpolymerisaten, enthaltend Homopolymerisate des Propylens oder Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, die durch Polymerisation der entsprechenden Monomere mit Metallocenkatalysatoren erhältlich sind,

10

Verfahren zur Herstellung von spritzstreckgeblasene Behältern aus Olefinpolymerisaten sowie die Verwendung von Olefinpolymerisaten zur Herstellung von spritzstreckgeblasenen Behältern.

15

20

25

30

35

40

45